

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-244166

(43)Date of publication of application : 14.09.1998

(51)Int.Cl. B01J 35/02  
A61L 9/01  
B01J 21/06  
B01J 37/02  
C02F 1/28

(21)Application number : 09-063867

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL  
J M II KK  
TOUGEDA HIROSHI  
NONAMI TOORU

(22)Date of filing : 03.03.1997

(72)Inventor : TOUGEDA HIROSHI  
NONAMI TOORU  
ARAMAKI FUJIO  
ARAMAKI SHOSHICHI

## (54) ENVIRONMENT CLEANING MATERIAL AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively and safely carry out the cleaning of environment such as the removal of a malodor, the decomposition and removal of a harmful material or contaminant in air or the treatment of waste water by coating the surface of a substrate whose surface is made of titanium dioxide with a porous calcium phosphate film.

SOLUTION: Water and nitric acid are added to titanium tetraisopropoxide to prepare a transparent titanium dioxide sol and granular alumina as a carrier is dip-coated with the sol and fired at 550° C. These processes are repeated three times to form a substrate surface-coated with a titanium dioxide film. The surface of the substrate is then coated with a porous calcium phosphate film. The resultant environment cleaning material enables the cleaning of environment such as the removal of a malodor, the decomposition and removal of a harmful material or contaminant in air, the treatment of waste water, the purification of water or antibacterial and antimold treatment in an effective, profitable and safe manner.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.03.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3275032

[Date of registration] 08.02.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## 書誌

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)  
(12)【公報種別】公開特許公報(A)  
(11)【公開番号】特開平10-244166  
(43)【公開日】平成10年(1998)9月14日  
(54)【発明の名称】環境浄化材料及びその製造方法  
(51)【国際特許分類第6版】

B01J 35/02  
A61L 9/01  
B01J 21/06  
37/02 301  
C02F 1/28

## 【FI】

B01J 35/02 J  
A61L 9/01 B  
B01J 21/06 M  
37/02 301 Z  
C02F 1/28 D

【審査請求】有  
【請求項の数】10  
【出願形態】FD  
【全頁数】10  
(21)【出願番号】特願平9-63867  
(22)【出願日】平成9年(1997)3月3日  
(71)【出願人】  
【識別番号】000001144  
【氏名又は名称】工業技術院長  
【住所又は居所】東京都千代田区霞が関1丁目3番1号  
(74)【上記1名の復代理人】  
【弁理士】  
【氏名又は名称】林 宏(外2名)  
(71)【出願人】  
【識別番号】397006140  
【氏名又は名称】ジェイ・エム・イー株式会社  
【住所又は居所】神奈川県川崎市高津区千年244番地  
(71)【出願人】  
【識別番号】597012817  
【氏名又は名称】埜田 博史  
【住所又は居所】愛知県名古屋市名東区平和が丘1丁目70番地 猪子石住宅4棟301号  
(71)【出願人】  
【識別番号】597039869  
【氏名又は名称】野浪 亨  
【住所又は居所】愛知県名古屋市名東区平和が丘1丁目70番地 猪子石住宅1棟302号  
(74)【上記3名の代理人】  
【弁理士】  
【氏名又は名称】林 宏(外1名)  
(72)【発明者】

【氏名】埤 田 博 史

【住所又は居所】愛知県名古屋市名東区平和が丘1丁目70番地 猪子石住宅4棟301号

(72)【発明者】

【氏名】野 浪 亨

【住所又は居所】愛知県名古屋市名東区平和が丘1丁目70番地 猪子石住宅1棟302号

(72)【発明者】

【氏名】荒 牧 藤 夫

【住所又は居所】神奈川県川崎市高津区千年244番地

(72)【発明者】

【氏名】荒 牧 昭 七

【住所又は居所】神奈川県藤沢市鵠沼東2丁目3番1207

## 要約

(57)【要約】

【課題】空気や水の浄化、悪臭や有害物質の分解除去、抗菌抗かびなど、環境の浄化を効果的かつ安全に行うことができ、しかも有機繊維やプラスチックなどの媒体に添加してもそれらを劣化させることのない、勝れた特性を持つ環境浄化材料を提供する。

【解決手段】担体の表面に酸化チタン膜を被覆したものや酸化チタン粒子などからなる基材を擬似体液に浸漬して、この基材の表面に、多孔質で有害物質を吸着し易くかつ光触媒として不活性なリン酸カルシウム膜を被覆することにより、環境浄化材料を得る。

## 請求の範囲

【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化チタンからなる表面を持つ基材の該表面に、多孔質リン酸カルシウム膜をコートしたことを特徴とする環境浄化材料。

【請求項2】基材が、担体の表面を酸化チタン膜で被覆したものであることを特徴とする請求項1記載の環境浄化材料。

【請求項3】基材が酸化チタン粒子であることを特徴とする請求項1記載の環境浄化材料。

【請求項4】多孔質リン酸カルシウムが、水酸アパタイト、炭酸アパタイト、フッ化アパタイトの内から選ばれた少なくとも一種のリン酸カルシウムであることを特徴とする請求項1記載の環境浄化材料。

【請求項5】担体が活性炭、活性アルミナ、シリカゲル、ゼオライト、粘土焼結体、ガラス、フォームセラミックス、泡金属、フォームプラスチックの内から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項2記載の環境浄化材料。

【請求項6】酸化チタンの結晶形がアナターゼであることを特徴とする請求項3記載の環境浄化材料。

【請求項7】酸化チタンからなる表面を持つ基材を擬似体液に浸漬することにより、この基材の表面に多孔質リン酸カルシウム膜をコートすることを特徴とする環境浄化材料の製造方法。

【請求項8】基材を擬似体液に浸漬した後、40～600℃で乾燥することを特徴とする請求項7記載の環境浄化材料の製造方法。

【請求項9】擬似体液に $\text{Ca}^{2+}$ が0.5～50mM、 $\text{HPO}_4^{2-}$ が1～20mMが含有されていることを特徴とする請求項7記載の環境浄化材料の製造方法。

【請求項10】基材を浸漬する擬似体液の温度が50～80℃であることを特徴とする請求項7記載の環境浄化材料の製造方法。

## 詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、悪臭の除去や空気中の有害物質または汚れの分解除去、廃水処理や浄水処理、あるいは水の殺菌や殺藻などを行うための環境浄化材料として用いられ、有機繊維やプラスチックなどに練り込みなどにより添加されて使用される、環境浄化材料及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、居住空間や作業空間での悪臭や、自動車の排気ガスなどの有害物質による汚染が深刻な問題となっている。また、生活排水や産業廃水などによる水質汚染、特に、現在行われている活性汚泥法などの水処理法では処理が難しい有機塩素系の溶剤やゴルフ場の農薬などによる水源の汚染などが、広範囲に進行しており、環境汚染が重大な社会問題となっている。

【0003】従来、悪臭を防止する方法あるいは空気中の有害物質を除去する方法として、酸やアルカリなどの吸収液や吸着剤などに吸収あるいは吸着させる方法がよく行われているが、この方法は廃液や使用済みの吸着剤の処理が問題で、二次公害を起こす恐れがある。また、芳香剤を使用して悪臭を隠ぺいする方法もあるが、芳香剤の臭いが食品に移ったりして芳香剤自体の臭いによる被害が出る恐れがあるなどの欠点を持っている(例えば、西田耕之助、平凡社「大百科事典」1巻、P136

(1984))。

【0004】酸化チタンに光を照射すると、強い還元作用を持つ電子と強い酸化作用を持つ正孔とが生成し、接触してくる分子種を酸化還元作用により分解する。酸化チタンのこのような作用、すなわち光触媒作用を利用することによって、水中に溶解している有機溶剤、農薬や界面活性剤などの環境汚染物質、空気中の有害物質や悪臭などを分解除去することができる。この方法は、酸化チタンと光を利用するだけで繰り返し使用することができ、反応生成物は無害な炭酸ガスなどであり、微生物を用いる生物処理などの方法に比べて、温度、pH、ガス雰囲気、毒性などの反応条件の制約が少なく、しかも生物処理法では処理しにくい有機ハロゲン化合物や有機リン化合物のようなものでも容易に分解・除去できるという長所を持っている。

【0005】しかし、これまで行われてきた酸化チタン光触媒による有機物の分解除去の研究では、光触媒として酸化チタンの粉末がそのまま用いられていた(例えば、A.L. Pruden and D. F. Ollis, Journal of Catalysis, Vol.82, 404 (1983)、H.Hidaka, H. Jou, K. Nohara, J. Zhao, Chemosphere, Vol.25, 1589

(1992)、久永輝明、原田賢二、田中啓一、工業用水、第379号、12(1990))。そのため、使用後の光触媒の回収が困難であるなど、取扱いや使用が難しく、なかなか実用化することができなかった。

【0006】そこで、酸化チタン光触媒を取扱いの容易な繊維やプラスチックなどの媒体に練り込んで使用することが試みられたが、その強力な光触媒作用によって有害有機物や環境汚染物質だけでなく繊維やプラスチック自身も分解され極めて劣化しやすいため、繊維やプラスチックに練り込んだ形での使用は不可能であった。また抗菌、抗かび材料として用いる場合、流水下などでは菌が光触媒に付着しにくいため、効果が発揮しにくく、効率が悪いという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の点に鑑み、悪臭の除去や、空気中の有害物質または汚れの分解除去、廃水処理や浄水処理、抗菌や抗かびなど、環境の浄化を効果的かつ経済的で安全に行うことができ、しかも、有機繊維やプラスチックなどの媒体に練り込みなどにより添加して使用した場合でも、媒体の劣化を生ずることなく耐久性の面からも優れた特性を有する、環境浄化材料及びその製造方法の提供を目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の目的を達成するため、鋭意研究を重ねた結果、リン酸カルシウム膜が光触媒として不活性で雑菌等を吸着する性質をもち、かつ多孔質であることから、このリン酸カルシウム膜を酸化チタンの回りに被覆することにより、この酸化チタンがもつ光触媒機能を損なうことなく、媒体などに添加して使用する場合の耐久性を高め得ることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

【0009】すなわち本発明によれば、酸化チタンからなる表面を持つ基材の該表面に、多孔質リン酸カルシウム膜をコートしたことを特徴とする環境浄化材料が提供される。

【0010】本発明により得られた環境浄化材料は、表面を覆うリン酸カルシウム膜が多孔質であるため、細孔の底に酸化チタンが露出した状態となり、この部分において酸化チタンに光が照射される。そして、光の照射によって生成した電子と正孔の酸化還元作用により、悪臭や空気中の有害物質あ

るいは水中に溶解している有機溶剤や農薬などの環境を汚染している有機化合物を容易に分解除去することができる。

【0011】また、上記リン酸カルシウム膜が光触媒として不活性であるため、環境浄化材料を有機繊維やプラスチックなどの媒体に練り込みなどにより添加して使用する場合でも、リン酸カルシウム膜に保護されて繊維やプラスチック自身の分解を生じにくく、長期間その効果を持続させることができる。

【0012】さらに、リン酸カルシウム膜が雑菌等を吸着する性質をもつため、吸着した雑菌等を、光の照射により酸化チタンに生じる強力な酸化力によって確実にしかも効率良く死滅・分解することができる。

【0013】また、上記環境浄化材料を得るため、本発明によれば、酸化チタンからなる表面を持つ基材を擬似体液に浸漬することにより、この基材の表面に多孔質リン酸カルシウム膜をコートすることを特徴とする環境浄化材料の製造方法が提供される。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる担体としては、活性炭、活性アルミナ、シリカゲル、ゼオライト、粘土焼結体、ガラス、フォームセラミックス、泡金属、フォームプラスチックなど、いろいろなものが挙げられるが、光を透過するという点でシリカゲルやガラスが特に好ましい。また、珪素やチタンを含有しているものが望ましい。

【0015】本発明に用いられる担体の形状は、粒状、板状、円筒状、角柱状、円錐状、球状、瓢箪型、ラグビーボール型など、どのような形であっても良い。

【0016】上記担体表面への酸化チタン膜の被覆は、蒸着やPVD、CVD、スパッタリング、ゾルゲル法による酸化チタンゾルのコーティング、超微粒子の酸化チタンの固着など、いろいろな方法によって行われる。

【0017】本発明に用いられる酸化チタン粒子や酸化チタン膜は、光触媒として高性能である点で、結晶形がアナターゼであることが好ましい。ルチルやブルックイト、非晶質のものは光触媒としての活性が低いので、あまり好ましくない。また、酸化チタン粒子の粒径はどのような大きさでもよいが、有機繊維やプラスチックなどに練り込むことを考える場合はサブミクロンの小さなものが好ましい。

【0018】本発明の環境浄化材料は、表面が酸化チタンで覆われている基材を擬似体液に浸漬し、その表面に多孔質のリン酸カルシウムを生成させることにより調製される。

【0019】本発明に用いられる擬似体液は、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2$ と $\text{Na}_2\text{SO}_4$ あるいは $\text{NaF}$ などを、水に溶かすことで調製される。また $\text{HCl}$ や $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$ 等によりpHを7～8、特に7.4に調整することが好ましい。

【0020】本発明に用いられる擬似体液の組成は $\text{Na}^+$  120 ～ 160 mM  $\text{MK}^+$  1 ～ 20 mM  $\text{Ca}^{2+}$  0.5 ～ 50 mM  $\text{Mg}^{2+}$  0.5 ～ 50 mM  $\text{Cl}^-$  80 ～ 200 mM  $\text{HCO}_3^-$  0.5 ～ 30 mM  $\text{HPO}_4^{2-}$  1 ～ 20 mM  $\text{SO}_4^{2-}$  0.1 ～ 20

mM  $\text{F}^-$  0 ～ 5 mMが好ましい。これより濃度が薄いとリン酸カルシウムの生成に時間がかかり、これより濃度が高いとリン酸カルシウムの生成が急激に起こって多孔質度や膜厚の制御が難しくなる。

【0021】基材を浸漬するときの擬似体液の温度は、30～100℃が好ましい。これより温度が低いとリン酸カルシウムの生成に時間がかかるし、これより温度が高いと擬似体液の蒸発により膜厚や多孔質度の制御ができなくなる。最も好ましくは50～80℃の温度である。

【0022】基材を擬似体液に浸漬するときの時間は、1時間から18日間が好ましい。これより時間が短いとリン酸カルシウムの生成が不十分であり、これより時間が長いと膜厚が厚くなりすぎる。

【0023】また、本発明の環境浄化材料は、酸化チタン膜の表面に、白金やロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、亜鉛などの金属が担持されていると、化学物質の酸化分解速度がさらに大きくなり、殺菌、殺藻作用も大きくなる。

【0024】本発明の環境浄化材料は、その表面のリン酸カルシウムの多孔質性や膜厚、形状を、擬似体液の組成や温度、浸漬時間を変えることによって制御することができる。リンやカルシウムの含有量を少なくしたり、温度を低くしたり時間を短くした場合には、基材の表面に島状のリン酸カルシウムが生成したり、薄いリン酸カルシウムの膜が生成する。リンやカルシウムの含有量を多くしたり、温度を高くした場合にはリン酸カルシウムの膜厚が厚くなる。

【0025】こうして得られた本発明による環境浄化材料は、表面が光触媒として不活性なリン酸カルシ

ウム膜によって被覆され、さらに水酸アパタイトは蛋白質やアミノ酸、細菌、ウイルスなどを吸着するので、表面のアパタイト膜が水中や空気中の細菌等を吸着することができる。そして、上記リン酸カルシウム膜が表面に細孔を有し、この細孔の底に光触媒として活性な酸化チタンが露出した状態となっているため、蛍光灯、白熱灯、ブラックライト、UVランプ、水銀灯、キセノンランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプなどからの人工光や太陽光などはこの露出部分に照射される。そして、光の照射によって酸化チタンに生成した電子と正孔との酸化還元作用により、アパタイト膜が吸着した蛋白質やアミノ酸、細菌、ウイルスなどを迅速に、かつ連続的に分解除去することができる。

【0026】また、上記環境浄化材料を有機繊維やプラスチックなどの媒体に練り込んで使用した場合、これらの有機繊維やプラスチックと接触している部分が光触媒として不活性なセラミックスであるため、上記有機繊維やプラスチックの分解を生じることなく、悪臭やNO<sub>x</sub>などの空気中の有害物質、あるいは水中に溶解している有機溶剤や農薬などの、環境を汚染している有機化合物を吸着し、蛍光灯、白熱灯、ブラックライト、UVランプ、水銀灯、キセノンランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプなどからの人工光や太陽光の照射によって酸化チタンに生成した電子と正孔の酸化還元作用によって迅速に、かつ連続的に分解除去することができる。

【0027】しかも、光を照射するだけで、低コスト・省エネルギー的でかつメンテナンスフリーで使用できる。そして、酸化チタン粒子としてその表面に白金あるいはロジウム、ルテニウム、パラジウム、銀、銅、鉄、亜鉛の金属を担持したものをを用いた場合には、その触媒作用により有機化合物の分解除去効果や抗菌抗かび効果などの環境浄化効果が一層増大する。

【0028】本発明による環境浄化材料は、ポリエチレンやナイロン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレンオキsid、ポリエチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート、シリコン樹脂、ポリビニルアルコール、ビニルアセタール樹脂、ポリアセテート、ABS樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂、セルロース、セルロース誘導体、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリスチレン、尿素樹脂、フッ素樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フェノール樹脂、セルロイド、キチン、デンプンシートなどの、あらゆる種類の有機繊維やプラスチックあるいはそれらの共重合体に適用可能である。

【0029】

【実施例】本発明の実施例の内特に代表的なものを以下に示す。

【0030】【実施例1】チタンテトライソプロポキシドに水と硝酸とを添加して透明な酸化チタンゾルを調製し、これを、担体である直径約1cmの粒状アルミナに、ディップコーティング法によりコーティングした後、550℃で焼成した。このコーティングと焼成の作業を3回繰り返すことによって、表面が酸化チタン膜で覆われた基材を得た。

【0031】一方、擬似体液として、NaCl、NaHCO<sub>3</sub>、KCl、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O、MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub> と、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HCl、(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub>と、蒸留水とを用いて、Na<sup>+</sup> 147mM、K<sup>+</sup> 5mM、Ca<sup>2+</sup> 2.5mM、Mg<sup>2+</sup> 1.5mM、Cl<sup>-</sup> 147mM、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 4.2mM、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1.0mM、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.5mM 組成で、pH7.4の水溶液を調整し、その中に上記基材を入れ、50℃で14日間放置することにより、環境浄化材料を形成した。

【0032】これにより得られた環境浄化材料を分析電子顕微鏡で観察した結果、その表面は多孔質の水酸アパタイトで覆われていた。この環境浄化材料を花瓶の中に水とともに20個入れて蛍光灯下で2カ月放置したが、その表面にぬめりは生じず、雑菌や藻も生えてこなかった。これに対し、上記環境浄化材料を入れない場合は1週間で藻がはえてぬめりが生じた。

【0033】【実施例2】チタンテトライソプロポキシドにイソプロパノール、ジエタノールアミンを添加して透明なゾル液を調製し、これを、担体である直径約5mmのシリカビーズにディップコーティング法によりコーティングした後、550℃で焼成した。この作業を3回繰り返すことによって基材を得た。

【0034】一方、擬似体液として、NaCl、NaHCO<sub>3</sub>、KCl、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O、MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub> と、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HCl、(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub> と、蒸留水とを用いて、Na<sup>+</sup> 147mM、K<sup>+</sup> 5mM、Ca<sup>2+</sup> 7.5mM、Mg<sup>2+</sup> 1.5mM、Cl<sup>-</sup> 147mM、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 4.2mM、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 15.0mM、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.5mM 組成で、pH7.4の水溶液を調整し、その中に上記基材を入れ、60℃で1日間放置した。

【0035】これにより得られた環境浄化材料を分析電子顕微鏡で観察した結果、その表面は島状の水

酸アパタイトで覆われていた。この環境浄化材料を金魚の泳いでいる金魚鉢に80個入れて1カ月放置したが、その表面にぬめりは生じず、雑菌や藻も生えてこなかった。これに対し、環境浄化材料を入れない場合は1週間で藻がはえてぬめりが生じた。

【0036】【実施例3】チタンテトライソプロポキシドに水と酢酸とを添加して透明な酸化チタンゾルを調製し、これを、多孔質ガラスからなる直径約3mmの顆粒にディップコーティング法によりコーティングした後、550℃で焼成した。これを3回繰り返すことにより基材を得た。

【0037】一方、擬似体液として、NaCl、NaHCO<sub>3</sub>、KCl、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O、MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub> と、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HCl、(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub> と、蒸留水とを用いて、Na<sup>+</sup> 147mM、K<sup>+</sup>5mM、Ca<sup>2+</sup> 0.5mM、Mg<sup>2+</sup> 1.5mM、Cl<sup>-</sup> 147mM、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 4.2mM、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1.0mM、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.5mM 組成で、pH7.4の水溶液を調整し、その中に上記基材を入れ、50℃で14日間放置した。

【0038】これにより得られた環境浄化材の分析電子顕微鏡観察を行った結果、その表面は多孔質の水酸アパタイトで覆われていた。そして、この環境浄化材料を太陽光の下、水の中に入れておいたところ、水は透明のままで雑菌もほとんど検出されなかった。これに対し、環境浄化材料を入らなかった場合は水が白く濁って雑菌が繁殖した。

【0039】【実施例4】ゾルゲル法により作製した酸化チタンを、ディップコーティング法により20×75mmの板ガラスにコーティングし、550℃で焼成した。これを3回繰り返して基材を得た。

【0040】一方、擬似体液として、NaCl、NaHCO<sub>3</sub>、KCl、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O、MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub> と、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HCl、(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub> と、蒸留水とを用いて、Na<sup>+</sup> 147mM、K<sup>+</sup>5mM、Ca<sup>2+</sup> 2.5mM、Mg<sup>2+</sup> 1.5mM、Cl<sup>-</sup> 147mM、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 4.2mM、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 3.0mM、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.5mM 組成で、pH7.4の水溶液を調整し、その中に上記基材を入れ、50℃で5日間放置した。

【0041】これにより得られた環境浄化材料を分析電子顕微鏡で観察した結果、その表面は多孔質の水酸アパタイトで覆われていた。

【0042】また、この環境浄化材料の抗菌及び抗かび効果を次のようにして調べた。すなわち、まず、肉エキスブイヨン培地で培養した大腸菌の菌液1mlを環境浄化材料の上に2か所滴下し、その上にメンブレンフィルターを乗せ、20Wの蛍光灯の光を当てながら37℃で6時間静置培養した。そして、リン酸緩衝液を加え、振とうした後、1ml取り出し、混釈平板培養法により、生残菌数を測定した。その結果、99.9%以上の減菌率が得られた。

【0043】【実施例5】チタンテトライソプロポキシドにイソプロパノール、ジエタノールアミンを添加して透明なゾル液を調製し、担体としての粒状ゼオライトの表面にスプレー法により酸化チタン膜をコーティングした。すなわち、直径2mm、長さ3mmの粒状ゼオライト(比表面積30m<sup>2</sup>/g)を微細な金網の上で揺すりながらゾル液をスプレーし、乾燥した後、室温から徐々に620℃にまで加熱昇温して焼成した。そしてこの作業を4回繰り返すことによって、粒状ゼオライトの表面が酸化チタン膜で覆われた基材を得た。

【0044】得られた基材表面の酸化チタン膜の結晶構造をX線回折によって調べた結果、アナターゼ100%であった。

【0045】一方、擬似体液として、NaCl、NaHCO<sub>3</sub>、KCl、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O、MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub> と、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HCl、(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub> と、蒸留水とを用いて、Na<sup>+</sup> 147mM、K<sup>+</sup>5mM、Ca<sup>2+</sup> 7.5mM、Mg<sup>2+</sup> 1.5mM、Cl<sup>-</sup> 147mM、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 4.2mM、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1.0mM、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.5mM 組成で、pH7.4の水溶液を調整し、その中に上記基材を入れ、50℃で3日間放置した。得られた環境浄化材料を分析電子顕微鏡で観察した結果、多孔質の水酸アパタイトで表面が覆われていた。

【0046】また、この環境浄化材料を用いて、現在、ハイテク産業やクリーニング業で溶剤や洗浄剤として広く使用され、地下水や土壌を汚染して問題となっているテトラクロロエチレンの分解を行った。すなわち、10ppmの濃度のテトラクロロエチレンの水溶液18mlを石英ガラス製試験管に入れ、その中に環境浄化材料8gを浸し、200Wの低圧水銀ランプの光を照射した。1.5時間後、反応液に含まれるテトラクロロエチレンの濃度をガスクロマトグラフを用いて測定した結果、テトラクロロエチレンが分解されて濃度が0ppmに減少していた。

【0047】〔実施例6〕チタンテトライソプロポキシドにエタノールとN-エチルジエタノールアミンとを添加して透明なゾル液を調製し、滴下法により粒状活性炭の表面に酸化チタン膜をコーティングした。すなわち、80℃に加熱した10%の硝酸水溶液で処理した直径約3mmの粒状活性炭(比表面積250m<sup>2</sup>/g)の表面に、上記ゾル液を少量滴下し、余分な液を落として乾燥した後、300℃の温度で加熱焼成した。これを5回繰り返すことにより、粒状活性炭の表面が酸化チタン膜で覆われた基材を形成した。得られた基材表面の酸化チタン膜の結晶構造をX線回折によって調べた結果、アナターゼ80%、ルチル20%の混合物であった。

【0048】一方、擬似体液として、NaCl、NaHCO<sub>3</sub>、KCl、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O、MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub> と、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HCl、(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub> と、蒸留水とを用いて、Na<sup>+</sup> 147mM、K<sup>+</sup>5mM、Ca<sup>2+</sup> 7.5mM、Mg<sup>2+</sup> 1.5mM、Cl<sup>-</sup> 147mM、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 4.2mM、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 5.0mM、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.5mM 組成で、pH7.4の水溶液を調整し、その中に上記基材を入れ、50℃で3日間放置した。これにより得られた環境浄化材料について分析電子顕微鏡観察を行った結果、島状の水酸アパタイトが積み重なって酸化チタン膜の表面を覆っていた。

【0049】また、この環境浄化材料を使用して、悪臭物質の一つである酢酸の分解を行った。すなわち、20ppmの濃度の酢酸の水溶液10mlを石英容器に入れ、その中に上記環境浄化材料5gを浸し、攪拌しながら500Wの超高圧水銀ランプの光を照射した。1時間後、得られた反応液に含まれる酢酸の濃度をガスクロマトグラフを用いて測定した結果、酢酸が分解されて0%になっていた。

【0050】〔実施例7〕直径5mmの球状活性アルミナの表面(比表面積80m<sup>2</sup>/g)にスパッタリングにより酸化チタン膜をコーティングした。その後、室温から徐々に550℃の温度にまで加熱昇温して焼成することにより、基材を得た。得られた基材表面の酸化チタン膜の結晶構造をX線回折によって調べた結果、アナターゼ100%であった。

【0051】また上記基材を、2g/lの塩化白金酸カリウムのエタノール水溶液に漬け、マグネチックスターラーで攪拌しながら、100Wの水銀ランプの光を1時間照射すること(光電着法)により、酸化チタン膜の表面に白金をコートした。

【0052】一方、擬似体液として、NaCl、NaHCO<sub>3</sub>、KCl、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O、MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub> と、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HCl、(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub> と、蒸留水とを用いて、Na<sup>+</sup> 147mM、K<sup>+</sup>5mM、Ca<sup>2+</sup> 7.5mM、Mg<sup>2+</sup> 1.5mM、Cl<sup>-</sup> 147mM、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 4.2mM、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 5.0mM、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.5mM 組成で、pH7.4の水溶液を調整し、その中に上記白金をコートした基材を入れ、50℃で3日間放置することにより、環境浄化材料を得た。得られた環境浄化材料について分析電子顕微鏡観察を行った結果、表面が粒状の水酸アパタイトで覆われていた。

【0053】また、上記環境浄化材料を用いて、有機リン系の農薬である4-ニトロフェニルエチルフェニルホスフィナートの分解を行った。すなわち、50ppmの濃度の4-ニトロフェニルエチルフェニルホスフィナートの水溶液18mlを硬質ガラス製の試験管に入れ、その中に上記環境浄化材料1gを入れ、500Wのキセノンランプの光を照射した。1時間後、反応液に含まれる4-ニトロフェニルエチルフェニルホスフィナートの量をガスクロマトグラフを用いて測定した結果、4-ニトロフェニルエチルフェニルホスフィナートは分解されて濃度が0%に減少していた。

【0054】〔実施例8〕チタンテトライソプロポキシドに水と硝酸とを添加して透明な酸化チタンゾルを調製し、浸漬法により粘土焼結体の表面に酸化チタン膜をコーティングして基材を形成した。すなわち、上記酸化チタンゾルの中に径約8mmほどの大きさの粘土焼結体(比表面積10m<sup>2</sup>/g)を浸漬し、引上げて余分な液を落として乾燥した後、室温から徐々に650℃の温度にまで加熱昇温して焼成した。これを3回繰り返すことにより、粘土焼結体の表面が酸化チタン膜で覆われた上記基材を得た。

【0055】得られた基材表面の酸化チタン膜の結晶構造をX線回折によって調べた結果、アナターゼ100%であった。そして、上記基材を硫酸銅水溶液に漬け、室温から徐々に650℃の温度にまで加熱昇温して焼成した。

【0056】一方、擬似体液として、NaCl、NaHCO<sub>3</sub>、KCl、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O、MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub> と、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HCl、(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub> と、蒸留水とを用いて、Na<sup>+</sup> 147mM、K<sup>+</sup>5mM、Ca<sup>2+</sup> 7.5mM、Mg<sup>2+</sup>

1.5mM、 $\text{Cl}^-$  147mM、 $\text{HCO}_3^-$  4.2mM、 $\text{HPO}_4^{2-}$  1.0mM、 $\text{SO}_4^{2-}$  0.5mM 組成で、pH7.4の水溶液を調整し、その中に焼成した上記基材を入れ、50°Cで3日間放置した。これにより得られた環境浄化材料粒子について分析電子顕微鏡観察を行った結果、表面が多孔質の水酸アパタイトで覆われていた。【0057】また、上記環境浄化材料を用いて染色排液の脱色を行った。すなわち、モデル排液としてメチルオレンジ200ppmの水溶液3mlを石英セルに入れた後、上記環境浄化材料2gを入れ、500Wの超高圧水銀ランプを照射して、UV-可視吸収スペクトルを測定した。その結果、1時間後、完全に脱色されて無色透明になった。

【0058】【実施例9】径約7mmほどの大きさの発泡アルミニウム(比表面積 $8\text{m}^2/\text{g}$ )の表面にPVDにより酸化チタン膜をコーティングし、その後、室温から徐々に600°Cの温度にまで加熱昇温して焼成することにより、基材を形成した。得られた基材表面の酸化チタン膜の結晶構造をX線回折によって調べた結果、アナターゼ100%であった。

【0059】一方、擬似体液として、NaCl、 $\text{NaHCO}_3$ 、KCl、 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2$  と、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、HCl、 $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$  と、蒸留水とを用いて、 $\text{Na}^+$  147mM、 $\text{K}^+$  5mM、 $\text{Ca}^{2+}$  7.5mM、 $\text{Mg}^{2+}$

1.5mM、 $\text{Cl}^-$  147mM、 $\text{HCO}_3^-$  4.2mM、 $\text{HPO}_4^{2-}$  1.0mM、 $\text{SO}_4^{2-}$  0.5mM 組成で、pH7.4の水溶液を調整し、その中に上記基材を入れ、50°Cで3日間放置した。これにより得られた環境浄化材料の粒子について分析電子顕微鏡観察を行った結果、表面が多孔質の水酸アパタイトで覆われていた。

【0060】また、上記環境浄化材料を用いて、エタノールの分解を行った。すなわち、300ppmのエタノール水溶液15mlを硬質ガラス試験管に入れた後、上記環境浄化材料2gを入れ、500Wのキセノンランプを照射した。1時間後、反応液に含まれるエタノールの濃度をガスクロマトグラフを用いて測定した結果、0%に減少していた。

【0061】【実施例10】チタンテトラブトキシドにエタノール及びトリエタノールアミンを添加して透明なゾル液を調製し、浸漬法により多孔質ガラスの表面に酸化チタン膜をコーティングして基材を得た。すなわち、上記ゾル液の中に径約8mmほどの多孔質ガラス(比表面積 $150\text{m}^2/\text{g}$ )を浸漬し、余分な液を落として乾燥した後、室温から徐々に550°Cの温度にまで加熱昇温して焼成した。そしてこの作業を4回繰り返すことにより、多孔質ガラスの表面が酸化チタン膜で覆われた上記基材を得た。得られた基材表面の酸化チタン膜の結晶構造をX線回折によって調べた結果、アナターゼ100%であった。

【0062】一方、擬似体液として、NaCl、 $\text{NaHCO}_3$ 、KCl、 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2$  と、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、HCl、 $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$  と、蒸留水とを用いて、 $\text{Na}^+$  147mM、 $\text{K}^+$  5mM、 $\text{Ca}^{2+}$  5.5mM、 $\text{Mg}^{2+}$

1.5mM、 $\text{Cl}^-$  147mM、 $\text{HCO}_3^-$  4.2mM、 $\text{HPO}_4^{2-}$  1.0mM、 $\text{SO}_4^{2-}$  0.5mM 組成で、pH7.4の水溶液を調整し、その中に上記基材を入れ、50°Cで3日間放置した。これにより得られた環境浄化材料粒子について分析電子顕微鏡観察を行った結果、島状の水酸アパタイトが積み重なって表面を覆っていた。

【0063】この環境浄化材料を用いて、現在、ハイテク産業やクリーニング業で溶剤や洗浄剤として広く使用され、地下水や土壌を汚染して問題となっているトリクロロエタンの分解を行った。すなわち、15ppmの濃度のトリクロロエタンの水溶液3mlを石英セルに入れ、その中に上記環境浄化材料3gを浸し、15Wのブラックライト5本の光を照射した。3時間後、反応液に含まれるトリクロロエタンの濃度をガスクロマトグラフを用いて測定した結果、トリクロロエタンが分解されて濃度が0ppmに減少していた。

【0064】【実施例11】チタンテトライソプロポキシドにエタノール及びジエタノールアミンを添加して透明なゾル液を調製し、フォームセラミックスの表面にディップコーティング法により酸化チタン膜をコーティングして基材を形成した。すなわち、直径2cm、長さ5cmのフォームセラミックス(比表面積 $5\text{m}^2/\text{g}$ )を上記ゾル液に漬け、ゆっくりと引き上げた後、室温から徐々に650°Cの温度にまで加熱昇温して焼成することにより上記基材を形成した。得られた基材表面の酸化チタン膜の結晶構造をX線回折によって調べた結果、アナターゼ100%であった。

【0065】一方、擬似体液として、NaCl、 $\text{NaHCO}_3$ 、KCl、 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2$  と、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、HCl、 $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$  と、蒸留水とを用いて、 $\text{Na}^+$  147mM、 $\text{K}^+$  5mM、 $\text{Ca}^{2+}$  7.5mM、 $\text{Mg}^{2+}$

1.5mM、 $\text{Cl}^-$  147mM、 $\text{HCO}_3^-$  4.2mM、 $\text{HPO}_4^{2-}$  1.0mM、 $\text{SO}_4^{2-}$  0.5mM 組成で、pH7.4の水溶液を調整し、その中に上記基材を入れ、50℃で5日間放置した。これにより得られた環境浄化材料粒子について分析電子顕微鏡観察を行った結果、多孔質の水酸アパタイトで表面が覆われていた。

【0066】また、上記環境浄化材料を用いて、有機リン系の農薬であるパラチオンの分解を行った。すなわち、10ppmの濃度のパラチオンの水溶液50mlを硬質ガラス製ビーカーに入れ、その中に環境浄化材料2gを入れ、200Wの高圧水銀ランプ3本の光を三方から照射した。2時間後、反応液に含まれるパラチオンの量を液体クロマトグラフを用いて測定した結果、分解されてOになっていた。

【0067】【実施例12】擬似体液として、NaCl、 $\text{NaHCO}_3$ 、KCl、 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2$ と、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、HCl、 $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$ と、蒸留水とを用いて、 $\text{Na}^+$  142mM、 $\text{K}^+$  5mM、 $\text{Ca}^{2+}$  2.5mM、 $\text{Mg}^{2+}$  1.5mM、 $\text{Cl}^-$  147.8mM、 $\text{HCO}_3^-$  4.2mM、 $\text{HPO}_4^{2-}$  1mM、 $\text{SO}_4^{2-}$  0.5mM 組成で、pH7.4の水溶液を調整した。そして、この擬似体液の水溶液20mlに、基材である粒径約1 $\mu\text{m}$ のアナターゼ型酸化チタン粒子0.5gを加え、超音波により分散させた後、60℃で24時間放置することにより、環境浄化材料を得た。得られた環境浄化材料粒子の表面を分析電子顕微鏡で観察したところ、その表面は微粒子の水酸アパタイトで覆われていた。

【0068】上記環境浄化材料をナイロン（登録商標）に練り込み、シートに成形して、タバコの煙による汚れの分解除去効果を調べた。すなわち、得られたシートにタバコの煙を吹き付け、褐色に変色させた後、太陽光に1日曝した。その結果、表面が水酸アパタイトで覆われていないアナターゼ型酸化チタン粒子（基材）をそのまま練り込んで使用した場合と同様に、汚れが分解除去されて元の色に戻った。また、この実験を繰り返した結果、アナターゼ型酸化チタンをそのまま練り込んで使用した場合にナイロンが直ぐに劣化したのに対し、上記環境浄化材料を使用した場合のシートの寿命は約15倍長かった。

【0069】【実施例13】擬似体液として、NaCl、 $\text{NaHCO}_3$ 、KCl、 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2$ と、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、HCl、 $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$ と、蒸留水とを用いて、 $\text{Na}^+$  142mM、 $\text{K}^+$  5mM、 $\text{Ca}^{2+}$  50mM、 $\text{Mg}^{2+}$  1.5mM、 $\text{Cl}^-$  147.8mM、 $\text{HCO}_3^-$  4.2mM、 $\text{HPO}_4^{2-}$  8mM、 $\text{SO}_4^{2-}$  0.5mM 組成で、pH7.4の水溶液を調製した。そして、この擬似体液の水溶液20mlに、基材としての粒径約40nmの70%アナターゼ型／30%ルチル型の酸化チタン粒子5gを加え、超音波により分散させた後、60℃で24時間放置することにより、環境浄化材料を得た。得られた環境浄化材料粒子の表面を分析電子顕微鏡で観察したところ、その表面は微粒子の水酸アパタイトで覆われていた。

【0070】上記環境浄化材料をポリエステルに練り込み、繊維に紡糸して防臭効果を調べた。すなわち、内容積36リットルの密閉容器に、上記繊維により織成された10cm角のポリエステルシートを入れ、悪臭物質としてアセトアルデヒド100ppmを注射器で導入し、太陽光と波長分布が似ている300wのキセノンランプの光を照射した。6時間後、密閉容器の中に含まれるアセトアルデヒドの濃度をガスクロマトグラフで調べたところ、アセトアルデヒドの濃度は1ppmに減少しており、表面が水酸アパタイトで覆われていないアナターゼ型酸化チタンをそのまま練り込んで使用した場合と同様の防臭効果が得られた。また、耐久性を調べるため、この実験を繰り返した結果、アナターゼ型酸化チタンをそのまま練り込んで使用した場合にポリエステルシートが直ぐに劣化したのに対し、上記環境浄化材料を使用した場合のポリエステルシートの寿命は約20倍であった。

【0071】【実施例14】擬似体液として、NaCl、 $\text{NaHCO}_3$ 、KCl、 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2$ と、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、HCl、 $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$ と、蒸留水とを用いて、 $\text{Na}^+$  160mM、 $\text{K}^+$  20mM、 $\text{Ca}^{2+}$  50mM、 $\text{Mg}^{2+}$  50mM、 $\text{Cl}^-$  200mM、 $\text{HCO}_3^-$  30mM、 $\text{HPO}_4^{2-}$  20mM、 $\text{SO}_4^{2-}$  20mM組成で、pH7.4の水溶液を調製した。そして、この擬似体液の水溶液200mlに、白金を担持した粒径約800nmのアナターゼ型酸化チタン粒子5gを加え、超音波により分散させた後、60℃で8時間放置した。これにより得られた環境浄化材料粒子について分析電子顕微鏡観察を行った結果、表面が微粒子の水酸アパタイトで覆われていた。

【0072】上記環境浄化材料粒子をポリカーボネートに練り込み、水入れに成形して、水道水中のトリハロメタン及びカルキ臭の分解除去に使用した結果、その分解除去効果は、コーティング処理をしな

い酸化チタンをそのまま練り込んで使用した場合に比べてほとんど変わらなかった。また、コーティング処理しない酸化チタンをそのまま練り込んで使用した場合には、使っているうちにポリカーボネートが劣化して白く濁ってきたのに対し、上記環境浄化材料を練り込んだ場合には約10倍の寿命が得られた。

【0073】【実施例15】擬似体液として、NaCl、NaHCO<sub>3</sub>、KCl、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O、MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub>と、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HCl、(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub>と、蒸留水とを用いて、Na<sup>+</sup> 120mM、K<sup>+</sup> 1mM、Ca<sup>2+</sup> 1.5mM、Mg<sup>2+</sup> 0.5mM、Cl<sup>-</sup> 80mM、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 0.5mM、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 2mM、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.1mM組成で、pH7.4の水溶液を調製した。そして、この擬似体液の水溶液200mlに、粒径約500nmのアナターゼ型酸化チタン粒子5gを加え、超音波により分散させた後、35℃で3週間放置した。これにより得られた環境浄化材料粒子の表面を分析電子顕微鏡で観察したところ、表面が微粒子の水酸アパタイトと炭酸アパタイトとで覆われていた。

【0074】上記環境浄化材料粒子をポリプロピレンに練り込み、繊維に紡糸して防臭効果を調べた。すなわち、【実施例13】と同様に、繊維により織成した10cm角のシートを密閉容器に入れ、悪臭物質としてイソ吉草酸40ppmを注射器で導入し、6時間後の濃度をガスクロマトグラフで調べたところ、イソ吉草酸の濃度は1ppm以下に減少しており、アナターゼ型酸化チタンをそのまま練り込んで使用した場合と同様の防臭効果が得られた。また、これを繰り返して耐久性を調べた結果、アナターゼ型酸化チタンをそのまま練り込んで使用した場合に比べて約12倍の寿命が得られた。

【0075】【実施例16】擬似体液として、NaCl、NaHCO<sub>3</sub>、KCl、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O、MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub>と、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HCl、(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub>と、蒸留水とを用いて、Na<sup>+</sup> 147mM、K<sup>+</sup> 5mM、Ca<sup>2+</sup> 7.5mM、Mg<sup>2+</sup> 1.5mM、Cl<sup>-</sup> 147mM、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 4.2mM、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1.0mM、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.5mM組成で、pH7.4の水溶液を調製した。そして、この擬似体液の水溶液200mlに、銀を担持させた粒径約700nmのアナターゼ型酸化チタン粒子5gを加え、超音波により分散させた後、35℃で3週間放置した。これにより得られた環境浄化材料粒子を分析電子顕微鏡で観察したところ、表面が微粒子の水酸アパタイトと炭酸アパタイトとの混合物で覆われていた。

【0076】上記環境浄化材料粒子をポリエチレンに練り込み、シートに成形して抗菌及び抗かび効果を調べた。すなわち、食品機械から採取した雑細菌を肉エキスブイヨン培地で24時間静置培養し、得られた菌液1mlを上記シートの上に2か所滴下し、その上にメンブレンフィルターを載せ、20Wの蛍光灯の光を当てながら37℃で6時間静置培養した。そして、リン酸緩衝液を加えて振とうした後、1mlを取り出し、混釈平板培養法により生残菌数を測定した。その結果、99.9%以上の菌が死んでおり、銀担持のアナターゼ型酸化チタンをそのまま練り込んで使用した場合と同様の抗菌抗かび効果が得られた。また、これを繰り返して耐久性を調べた結果、銀担持のアナターゼ型酸化チタンをそのまま練り込んで使用した場合に比べ、約15倍の寿命が得られた。

【0077】【実施例17】擬似体液として、NaCl、NaHCO<sub>3</sub>、KCl、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O、MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub>と、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HCl、(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub>と、蒸留水とを用いて、Na<sup>+</sup> 147mM、K<sup>+</sup> 5mM、Ca<sup>2+</sup> 7.5mM、Mg<sup>2+</sup> 1.5mM、Cl<sup>-</sup> 147mM、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 4.2mM、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 5mM、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.5mM組成で、pH7.4の水溶液を調製した。そして、この擬似体液の水溶液200mlに、粒径約500nmのアナターゼ型酸化チタン粒子5gを加え、超音波により分散させた後、50℃で3日間放置した。これにより得られた環境浄化材料粒子を分析電子顕微鏡で観察したところ、表面が微粒子の水酸アパタイトと炭酸アパタイトとの混合物で覆われていた。

【0078】上記環境浄化材料粒子をシリコン樹脂に練り込み、シートに成形して、空気中のNO<sub>x</sub>の除去効果を調べた。すなわち、【実施例13】と同様に、10cm角のシートを密閉容器に入れ、5ppmのNO<sub>x</sub>を注射器で導入し、6時間後の濃度をガスクロマトグラフで調べた。その結果、NO<sub>x</sub>の濃度はほぼ0に減少しており、アナターゼ型酸化チタンをそのまま練り込んで使用した場合と同様のNO<sub>x</sub>の除去効果が得られた。また、これを繰り返して耐久性を調べた結果、アナターゼ型酸化チタンをそのまま練り込んで使用した場合に比べ、約10倍の寿命が得られた。

【0079】【実施例18】NaCl、NaHCO<sub>3</sub>、KCl、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O、MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub>と、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HCl、

(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub> と、蒸留水とを用いて、Na<sup>+</sup> 142mM、K<sup>+</sup> 5mM、Ca<sup>2+</sup> 5.5mM、Mg<sup>2+</sup> 1.5mM、Cl<sup>-</sup> 147mM、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 4.2mM、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 8mM、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.5mM 組成でpH7. 4の擬似体液を調整した。そして、この擬似体液の水溶液200mlに、粒径約1. 2μmのルテニウム担持のアナターゼ型酸化チタン粒子5gを加え、超音波により分散させた後、約70℃で12時間放置した。これにより得られた環境浄化材料粒子について分析電子顕微鏡観察を行った結果、その表面が微粒子の水酸アパタイトと炭酸アパタイトの混合物で覆われていた。

【0080】また、上記環境浄化材料粒子をフッ素樹脂に練り込み、シートに成形して、空気中のSO<sub>x</sub>の除去効果を調べた。すなわち、[実施例13]と同様に、10cm角のシートを密閉容器に入れ、5ppmのSO<sub>x</sub>を注射器で導入し、6時間後の濃度をガスクロマトグラフで調べた。その結果、SO<sub>x</sub>の濃度はほぼ0に減少しており、アナターゼ型酸化チタンをそのまま練り込んで使用した場合と同様のSO<sub>x</sub>の除去効果が得られた。また、これを繰り返して耐久性を調べた結果、アナターゼ型酸化チタンをそのまま練り込んで使用した場合に比べ、約8倍の寿命が得られた。

【0081】[実施例19]チタンテトラブトキシドに無水エタノールとトリエタノールアミンと水とを添加して透明なゾル液を調製し、滴下法により球状シリカゲルの表面に酸化チタン膜をコーティングして基材を形成した。すなわち、上記ゾル液を少量、直径約5mmの球状シリカゲル(比表面積450m<sup>2</sup>/g)の表面に滴下し、余分な液を落として乾燥した後、室温から徐々に600℃の温度にまで加熱昇温して焼成した。そして、これを3回繰り返して球状シリカゲルの表面が酸化チタン膜で覆われた上記基材を形成した。上記基材表面の酸化チタン膜の結晶構造をX線回折によって調べたところ、アナターゼ100%であった。

【0082】一方、擬似体液として、NaCl、NaHCO<sub>3</sub>、KCl、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O、MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub> と、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HCl、(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub> と、蒸留水とを用いて、Na<sup>+</sup> 147mM、K<sup>+</sup> 5mM、Ca<sup>2+</sup> 7.5mM、Mg<sup>2+</sup> 1.5mM、Cl<sup>-</sup> 147mM、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 4.2mM、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1.0mM、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.5mM 組成で、pH7. 4の水溶液を調製した。そして、この擬似体液の水溶液に上記基材を入れ、50℃で3日間放置した。これにより得られた環境浄化材料について分析電子顕微鏡観察を行った結果、表面が多孔質の水酸アパタイトと炭酸アパタイトとの混合物で覆われていた。

【0083】この環境浄化材料の抗菌及び抗かび効果を[実施例13]と同様の方法により調べた。その結果、99. 9%以上の菌が死んでおり、酸化チタン膜のみを形成した材料に比べ、約5倍の抗菌抗かび効果が得られた。

【0084】[実施例20]チタンテトラブトキシドに無水エタノールとトリエタノールアミンと水とを添加して透明なゾル液を調製し、滴下法により球状シリカゲルの表面に酸化チタン膜をコーティングして基材を形成した。すなわち、上記ゾル液を少量、直径約5mmの球状シリカゲル(比表面積450m<sup>2</sup>/g)の表面に滴下し、余分な液を落として乾燥した後、室温から徐々に600℃の温度にまで加熱昇温して焼成した。そして、これを3回繰り返して球状シリカゲルの表面が酸化チタン膜で覆われた上記基材を形成した。上記基材表面の酸化チタン膜の結晶構造をX線回折によって調べたところ、アナターゼ100%であった。

【0085】一方、擬似体液として、NaCl、NaHCO<sub>3</sub>、KCl、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O、MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub> と、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HCl、(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub> と、蒸留水とを用いて、Na<sup>+</sup> 147mM、K<sup>+</sup> 5mM、Ca<sup>2+</sup> 7.5mM、Mg<sup>2+</sup> 1.5mM、Cl<sup>-</sup> 147mM、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 4.2mM、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1.0mM、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.5mM 組成で、pH7. 4の水溶液を調製した。そして、この擬似体液の水溶液に上記基材を入れ、50℃で3日間放置した。これにより得られた環境浄化材料について分析電子顕微鏡観察を行った結果、その表面は多孔質の水酸アパタイトと炭酸アパタイトおよびフッ化アパタイトの混合物で覆われていた。

【0086】また、上記環境浄化材料の抗菌及び抗かび効果を[実施例13]と同様の方法により調べた。その結果、99. 9%以上の菌が死んでおり、酸化チタン膜のみを形成した材料に比べ、約5倍の抗菌抗かび効果が得られた。

【0087】

【発明の効果】本発明による環境浄化材料は、基材の表面を覆うリン酸カルシウム膜が多孔質であつ

て、細孔を通じて基材表面の酸化チタンに光が照射されるため、リン酸カルシウム膜で覆われていないものほとんど変わらない光触媒作用を得ることができる。しかも、上記リン酸カルシウム膜が雑菌等の汚染物質を吸着する性質を持っているため、吸着した汚染物質を上記光触媒作用によって確実に効果的に分解、除去することができる。

【0088】したがって例えば、悪臭や煙草の煙、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>のような、空気中に存在する有害物質の分解除去、水中に溶解している有機溶剤や農薬のような有機化合物の分解除去、廃水処理や浄水処理、汚れの防止、抗菌及び抗かび、MRSAなどによる院内感染の防止など、環境の浄化に極めて有効である。しかも、上記酸化チタンは、塗料や化粧品、歯磨き粉などにも使用され、食品添加物としても認められているものであって、無毒かつ安全であり、安価で耐候性や耐久性にも優れるため、経済的である。

【0089】また、上記リン酸カルシウム膜が光触媒として不活性であるため、浄化材料を有機繊維やプラスチックなどの媒体に練り込みなどによって添加して使用する場合でも、媒体を劣化させることがなく、長期間その浄化効果を持続させることができる。したがって、本発明による環境浄化材料を有機繊維やプラスチックなどの媒体に添加することにより、自動車の車内や居間、台所、トイレなどの脱臭や、廃水処理、プールや貯水の浄化だけでなく、菌やカビの繁殖防止、食品の腐敗防止など、非常に幅広い用途に適用でき、しかも、化学薬品やオゾンのような有毒な物質を使用せず、電灯の光や自然光などの光を照射するだけで、低コストで省エネルギー的かつ安全に、メンテナンスフリーで長期間使用することができる。

【0090】さらに、本発明による環境浄化材料は、擬似体液に基材を入れて放置するという簡単な方法によって製造することができ、また、擬似体液の組成や温度、時間を変えることによって、表面の細孔径の大きさや細孔分布の密度などをコントロールすることができる。